

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-342036

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C03C 3/087

C03C 3/078

C03C 3/083

C03C 3/085

G02B 5/28

G02B 6/293

(21)Application number : 2002-151696

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.2002

(72)Inventor : KURIYAMA NOBUYA

(54) GLASS FOR WDM LIGHT FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass for a WDM light filter which does not need a long-time heating at a high temperature in its production and has a good processability even after vitrified.

SOLUTION: This glass for a WDM light filter having an optical multi-layer film for band pass formed on its surface comprises 50-65 wt.% SiO₂, 5-25 wt.% Na₂O, 4-20 wt.% K₂O, 0-20 wt.% CaO, 0-10 wt.% MgO, 0-10 wt.% BaO, 0-10 wt.% Al₂O₃, and 0-10 wt.% TiO₂ and has an average thermal expansion coefficient at 50-150° C of $110-130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, a Young's modulus of 80 GPa or lower, and a density of 2.8 g/cm³ or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-342036

(P2003-342036A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ページコード (参考)
C 0 3 C	3/087	C 0 3 C	3/087
	3/078		3/078
	3/083		3/083
	3/085		3/085
G 0 2 B	5/28	G 0 2 B	5/28
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-151696(P2002-151696)

(22) 出願日 平成14年5月27日 (2002.5.27)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 栗山 延也

三重県松阪市大口町1510番地 セントラル

硝子株式会社硝子研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 WDM光フィルター用ガラス

(57) 【要約】

【課題】 作製時に高温下で長時間の加熱を必要とせず、またガラスとした後も加工性がよいWDM光フィルター用ガラスを提供する。

【解決手段】 表面にバンドパス用光多層膜を形成するWDM光フィルター用ガラスであって、重量%で表して、 SiO_2 、50～65%、 Na_2O 、5～25%、 K_2O 、4～20%、 CaO 、0～20%、 MgO 、0～10%、 BaO 、0～10%、 Al_2O_3 、0～10%、 TiO_2 、0～10%であり、50～150℃における平均熱膨張係数が $110 \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率が80GPa以下且つ密度が 2.8 g/cm^3 以下のWDM光フィルター用ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にバンドパス用光多層膜を形成するWDM光フィルター用ガラスであって、重量%で表して、そのガラス組成が、 SiO_2 、50～65%、 Na_2O 、5～25%、 K_2O 、4～20%、 CaO 、0～20%、 MgO 、0～10%、 BaO 、0～10%、 Al_2O_3 、0～10%、 TiO_2 、0～10%であるWDM光フィルター用ガラス。

【請求項2】 請求項1に記載のWDM光フィルター用ガラスであって、50～150℃における平均熱膨張係数が $110\sim130\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率が80GPa以下、且つ密度が $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とするWDM光フィルター用ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光通信分野における光の波長分割多重化(wavelength division multiplexing、略してWDM)に使用される、特定の波長域のみ通過させるWDM光フィルターの材料としての高い熱膨張係数を必要とするWDM光フィルター用ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】光フィルターには、特定の波長をカットするもの、透過させるもの、波長によらず光強度を落とすものがある。前者の光フィルターには、特定の波長のみを透過するバンドパスフィルター、特定の波長のみをカットするノッチパスフィルター、特定の波長より短波長や長波長のみを透過するハイパスフィルター、ローパスフィルターなどがあり、後者の光フィルターには、NDフィルターなどがある。

【0003】これらのフィルターの中で、波長多重光通信では、波長が僅かに異なる光を合波したり、逆に、複数の波長成分を含んだ光から特定波長光を選択的に取り出すために分波することが行われ、バンドパスフィルターが用いられる。

【0004】このような波長分割多重化(WDM)システムの発展に伴う狭帯域バンドパスフィルターは、WDM光フィルターと呼ばれ、特開平10-339825号公報、特表平10-512975号公報にて開示されており、その構成は、石英基板上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 などからなる誘電体多層膜を形成したものである。

【0005】波長分割多重化(WDM)システムの高精度化に合わせ、より高密度な波長多重光通信を行うために、WDM光フィルターには、透過波長のバンド幅を狭くすることが求められており、バンドの中心波長の温度安定性が重要とされる。即ち、WDM光フィルター部材の使用温度の変動による屈折率変動を回避し、波長の温度シフトをゼロに等しくすることが要求されている。温度シフトは、ガラスと誘電体多層膜の熱膨張係数に依存す

ることが知られている。

【0006】温度シフトをゼロと等しくするために、誘電体多層膜に熱膨張係数を近づけたガラスが特開2001-89184号公報、特開2001-48584号公報、および特開2001-66425号公報にて開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開2001-89184号公報に記載された、組成のガラスは脆く、ダイヤモンドカッターでダイシング加工しチップに切り出す際に端部が欠け、歩留まりが悪いという問題があった。

【0008】また、特開2001-48584号公報、特開2001-66425号公報においてはガラスセラミックス、即ち、結晶化ガラスが用いられているが、結晶化させる際に長時間の加熱処理が必要であり、コスト高になるという問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、作製時に高温下で長時間の加熱を必要とせず、またガラスとした後も加工性がよいソーダ石灰ガラスにおいて、本発明者が、その組成物の種類およびガラス組成を鋭意検討し、WDM光フィルター用に好適な物性値を有するガラスを得、本発明のWDM光フィルター用ガラスを完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、表面にバンドパス用光多層膜を形成するWDM光フィルター用ガラスであって、重量%で表して、そのガラス組成が、 SiO_2 、50～65%、 Na_2O 、5～25%、 K_2O 、4～20%、 CaO 、0～20%、 MgO 、0～10%、 BaO 、0～10%、 Al_2O_3 、0～10%、 TiO_2 、0～10%であるWDM光フィルター用ガラスである。

【0011】更に、本発明は、上記の光フィルター用ガラスであって、50～150℃における平均熱膨張係数が $110\sim130\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率が80GPa以下、且つ密度が $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とするWDM光フィルター用ガラスである。

【0012】

【発明の実施の形態】WDM光フィルター用ガラスにおける熱膨張係数については、最適な範囲が存在することが知られている。即ち、低すぎると光学多層膜に十分な圧縮応力をかけることができず、フィルターの中心波長の温度シフトは正の方向に大きくなる。また、高すぎる場合は温度シフトが負の方向に大きくなり、同時に多層膜が剥離してしまうなどの問題も生じる。

【0013】本発明者が、蒸着法により $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系の3キャビティーバンドパスフィルターを作製し、中心波長を確認したところ、50～150℃における好ましい平均熱膨張係数は $110\sim130\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲内であることがわかった。当該範囲内であれば

多層膜に適度な圧縮応力をかけることができ、成膜方法にもよるが、フィルター特性の温度依存性を限りなく0に近づけることができる。よって、本発明のWDM光フィルター用ガラスの好ましい平均熱膨張係数は、50～150℃において $110 \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。

【0014】また、WDM光フィルター用ガラスは、フィルターとする際に、ダイシング加工等の切削加工によってチップに切り出す必要があり、脆くないことが要求される。

【0015】ヤング率については、一般的にヤング率が高くなると材料は脆くなることが知られている。ガラスのような脆性材料についても、ヤング率が高くなると材料は脆くなる傾向があることは最近になって明らかになった事実である。

【0016】本発明者が、実際に多層膜を形成したヤング率が異なる複数の基板を同条件でダイシング加工し、得られたチップ端部の欠けの程度を評価することで、ヤング率が80GPa以下であれば、良好な加工性を示すことを見いだすに至った。また、ヤング率が80GPa以下、好ましくは75GPa以下であれば、多層膜成膜時のガラスの反りを許容範囲内に抑制できる。よって、本発明のWDM光フィルター用ガラスの好ましいヤング率は、切削・ダイシング加工時の作業温度下において、80GPa以下である。

【0017】また、密度については、同じガラス系であれば、密度が高くなればガラスは脆くなる傾向がある。よって、本発明のWDM光フィルター用ガラスの好ましい密度は、切削加工時の作業温度下において、 2.8 g/cm^3 以下である。

【0018】本発明者が、必須成分に SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O を用い、付加的成分に CaO 、 MgO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 を用い、各々の成分のガラス組成を各々調整しガラスを作製したところ、50～150℃における平均熱膨張係数が $110 \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、ヤング率が80GPa以下、且つ密度が 2.8 g/cm^3 以下の本発明のソーダ石灰ガラス系WDM光フィルター用ガラスを得、本発明を完成させるに至った。

【0019】前記各成分の役割およびガラス組成について、以下詳細に説明する。

【0020】 SiO_2 はガラスの骨格を形成するためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの必須成分である。 SiO_2 のガラス組成が50wt%未満ではガラス状態が不安定となり、失透などを生じやすい。一方、65wt%を越えると熱膨張係数が低くなり、即ち、50～150℃における平均熱膨張係数、 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上が得られ難い。よって、 SiO_2 の好ましいガラス組成範囲は50～65wt%である。

【0021】 Na_2O は、ガラスの熱膨張係数を高くするためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルタ

ー用ガラスの必須成分である。即ち、本発明のWDM光フィルター用ガラスにおいて、50～150℃における平均熱膨張係数、 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上を得るためには、 Na_2O のガラス組成が5wt%以上必要であり、5wt%未満では前記所望の熱膨張係数が得られない。一方、 Na_2O のガラス組成が25wt%を越えるとガラス状態が不安定となり、失透などを生じやすい。よって、 Na_2O の好ましいガラス組成範囲は5～25wt%である。

【0022】 K_2O は、 Na_2O と同様、ガラスの熱膨張係数を高く維持するためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの必須成分である。即ち、本発明のWDM光フィルター用ガラスにおいて、50～150℃における平均熱膨張係数、 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上を得るためには、 K_2O のガラス組成が4wt%以上必要であり、4wt%未満では前記所望の熱膨張係数が得られない。一方、 K_2O のガラス組成が20wt%を越えるとガラス状態が不安定となり、失透などを生じやすい。よって、 K_2O の好ましいガラス組成範囲は4～20wt%である。

【0023】 CaO は、そのガラス組成の加減でガラスの熱膨張係数、ヤング率および密度を調整できるようにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。即ち、本発明のWDM光フィルター用ガラスにおいて、50～150℃における平均熱膨張係数、 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上およびヤング率、80GPa以下を得るためには、 CaO のガラス組成が20wt%以下であることが必要である。一方、 CaO のガラス組成が20wt%を越えるとガラス状態が不安定となり、失透などを生じやすくなる。よって、 CaO の好ましいガラス組成範囲は0～20wt%である。

【0024】 MgO 、 BaO は、前述の CaO と同様にガラスの熱膨張係数およびヤング率を調整できるようにガラスに導入される、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。前述の CaO の一部を、ガラスの全重量に対し、 MgO 、 BaO 各々10wt%以下の範囲で置換し、ガラスの熱膨張係数およびヤング率を調整することができる。一方、 MgO 、 BaO のガラス組成が、各々10wt%を越えるとガラス状態が不安定となり、失透などを生じやすい。よって、 MgO 、 BaO の好ましいガラス組成範囲は0～10wt%である。

【0025】 Al_2O_3 の含有はガラス状態を安定にする効果があるとともに、そのガラス組成の加減で、熱膨張係数およびヤング率を調整できるようにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。しかしながら、 Al_2O_3 のガラス組成が10wt%を越えると、熱膨張係数が低くなりすぎ、即ち、50～150℃における平均熱膨張係数、 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未満が得られ難い。よって、 Al_2O_3 の好ましいガラス組成範囲は0～10wt%である。

【0026】 TiO_2 は、その含有率の加減でヤング率を調整できるためにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。前述の SiO_2 の一部を、ガラスの全重量に対し、10wt%までの範囲で置換し、ヤング率を調整することができる。しかしながら、 TiO_2 のガラス組成が10wt%を越えると、ガラス状態が不安定となり、失透などを生じやすい。さらにヤング率が80GPa以上となり、脆いガラスとなる。よって、 TiO_2 の好ましいガラス組成範囲は0~10wt%である。

【0027】また、 Li_2O 、 B_2O_3 、 ZrO_2 についても、前述のWDM光フィルター用ガラスとしての好ましいガラスの物性値を損なわない範囲で、ガラスの全重量に対し、各々5wt%まで導入できる。

【0028】WDM光フィルターの製造において、ガラス転移温度以下の適当な温度でWDM光フィルター用のチップを加熱・保持することにより、フィルターのバンドパスの中心波長をある程度修正することが可能であり、実際に修正する工程がある。

【0029】この調整の際、ガラス転移点(T_g)が低いガラスであると、調整するのに十分な温度で熱処理することができない。本発明のWDM光フィルター用ガラスにおいて、ガラス転移温度を500℃以上にする事で、500℃までの温度において、中心波長を修正するために熱処理をすることを可能とした。

【0030】

【実施例】ガラスの各成分の原料にそれぞれ相当する酸化物、炭酸塩、硝酸塩等を使用し、得られるガラスが表1の実施例1~9、表2の比較例1~5に記載した組成となるように、所定の割合で秤量し混合した。

【0031】混合した前記原料を、容量2000ml、ロジウム10wt%を含有した白金製の坩堝に入れて、

1300℃に昇温した電気炉内で、5時間溶融させた後、グラファイト製の型枠内に流しだし、予めガラス転移点付近に保持しておいた電気炉に投入し、2時間保持した後、室温まで冷却することで厚さ、30mm、サイズ200mm×300mmのガラスブロックを得た。

【0032】次いで、ガラスブロックを薄くスライスした後、円筒状に研削し、更に両面を研磨し、片方の研磨面に蒸着法により Ta_2O_5 と SiO_2 を交互に堆積させて誘電体多層膜を得た。その後、成膜していない側から、厚み1mmになるまで研削・研磨した。さらに多層膜と反対側の研磨面に反射防止膜を成膜した。

【0033】誘電体多層膜、反射防止膜の作製方法としては、通常の光学薄膜形成に用いられる方法、例えば、各種イオンプレーティング法、スパッタリング法等が挙げられる。

【0034】次いで、金属円盤にダイヤモンド粉を付着させたダイヤモンドカッターを回転させつつ、誘電体多層膜を成膜したガラス基板に非成膜面側から当てて、いわゆるダイシング加工により、厚さ、1mm、サイズ、1.5mm角のチップに切り出した。

【0035】表1は、本発明のWDM光フィルターに関わり、その組成物および各組成物のガラス組成が、重量%で表して、 SiO_2 、50~65%、 Na_2O 、5~25%、 K_2O 、4~20%、 CaO 、0~20%、 MgO 、0~10%、 BaO 、0~10%、 Al_2O_3 、0~10%、 TiO_2 、0~10%の範囲にある実施例1~9のガラスの組成物、重量%で表したそのガラス組成、物性値、失透性および加工性の評価を示したものである。

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
SiO_2	58.5	58.0	53.6	57.9	54.7	53.1	55.8	50.9	55.4
TiO_2						6.4			
Al_2O_3		1.8	1.5		2.3		3.3	7.8	3.2
Bt	56.5	57.8	55.1	57.9	57.9	59.5	58.1	52.7	58.8
MgO		1.8					8.5		3.3
CaO	14.1	13.7	13.1	18.9	17.6	18.0	17.0	17.3	13.4
BaO			3.8						
ROH	14.1	15.3	18.9	18.8	17.5	18.0	18.5	17.9	18.8
Li_2O									
Na_2O	11.7	10.8	10.3	12.8	9.7	14.9	9.9	8.5	8.9
K_2O	17.7	16.3	15.7	12.1	14.8	7.8	14.5	14.3	14.8
H_2O 計	29.4	27.1	28.0	24.1	24.5	22.5	24.8	24.9	24.8
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
α_{20-100} ($\times 10^{-4}/K$)	128.9	119.7	120.9	114.7	111.3	112.9	111.4	111.1	112.0
ヤング率 (GPa)	71	76	72	71	75	73	74	72	71
$T_g(^\circ C)$	502	519	509	536	552	537	586	562	530
屈折率(n_D^{20})	2.005	2.005	2.006	2.027	2.027	2.008	2.004	2.032	2.005
失透特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加工特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

空欄は添加なし

【0037】表2は、前記組成物およびそのガラス組成範囲から外れた比較例1~5のガラスの組成、その重量%で表したガラス組成、物性値、失透の有無および加工

性を示したものである。

【0038】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
SiO ₂	68.5	58.1	60.0	50.8	41.0
TiO ₂					29.3
Al ₂ O ₃			15.0	3.0	0.0
B ₂ O ₃	68.5	58.1	65.0	53.8	70.3
MgO					
CaO	12.5	21.7	16.5	12.3	
BaO				11.2	4.0
ROH	12.5	21.7	16.5	22.5	4.0
Li ₂ O					2.3
Na ₂ O	9.8	8.0	8.8	9.0	14.5
K ₂ O	8.4	12.2	8.6	13.7	8.9
ROH	18.0	20.2	18.5	22.7	25.7
合計	100	100	100	100	100
α_{20-100} ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	98.0	112.4	99.0	124.6	118.0
ヤング率 (GPa)	70	71	77	69	65
Tg($^{\circ}\text{C}$)	558	572	570	517	498
密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.523	2.643	2.615	2.784	2.883
失透特性	○	×	×	○	△
加工特性	○	○	○	△	×

空間は算加なし

【0039】物性値としては、50～150℃における平均熱膨張係数、ヤング率、ガラス転移点、密度を測定した。

【0040】失透性については、容量100ml、ロジウムを10wt%含有した白金製の坩堝に、作製した各ガラスを入れて、ガラス粘度(η)が $\log \eta = 2, 3$ または4 dPa·sとなる各温度で1時間保持した後の失透の有無の評価であり、失透がないものを○、失透のあるものを×とした。

【0041】加工性については、前述の厚さ、1mm、サイズ1.5mm角のチップに、欠け、即ちチップングが生じているか否かの評価であり、ダイシング加工後にルーペで拡大して見て、WDM光フィルターとして使用不能なほど、チップングが生じていないものを○、生じているものを△、ダイシング加工によってチップが切り出せず、基板が破損してしまったものを×とした。

【0042】表1に示すように、本発明のWDM光フィルター用ガラスの組成物を用い、各組成物のガラス組成を前記範囲とした実施例1～9のガラスは、50～150℃における平均熱膨張係数が $110 \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、ヤング率が80GPa以下、且つ密度が2.8

g/cm³以下を満足し失透性、加工性ともに満足できるものであった。

【0043】それに比較して、表2に示すように、各組成物のガラス組成が前記組成範囲から外れた比較例1～5のガラスは、平均熱膨張係数が $110 \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲から外れ（比較例1、比較例3）、ヤング率が80GPa以下の範囲から外れ（比較例5）、これら範囲に入ったとしても、失透性および加工性について満足が得られなかった。

【0044】

【発明の効果】本発明のWDM光フィルター用ガラスは、加工しやすいソーダ石灰ガラスであるので、ダイヤモンドカッターによるダイシング加工によって、チップに加工する際に端部がかかることが少なく加工性に優れ、結晶化ガラスのように結晶化させるための長時間の加熱処理は必要なく、価格が安く抑えられる。

【0045】また、ソーダ石灰ガラスの組成において、ガラスが安定な領域で熱膨張係数を調整できる組成としたことで、WDM光学フィルタの中心波長の温度依存性低減のために有効な熱膨張係数が得られた。

【手続補正書】

【提出日】平成15年5月13日(2003. 5. 13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】Al₂O₃の含有はガラス状態を安定にする

効果があるとともに、そのガラス組成の加減で、熱膨張係数およびヤング率を調整できるようにガラスに導入する、本発明のWDM光フィルター用ガラスの付加的成分である。しかしながら、Al₂O₃のガラス組成が10wt%を越えると、熱膨張係数が低くなりすぎ、即ち、50～150℃における平均熱膨張係数、 $110 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上が得られ難い。よって、Al₂O₃の好ましいガラス組成範囲は0～10wt%である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 B 6/293

G 0 2 B 6/28

C

Fターム(参考) 2H048 GA04 GA09 GA33 GA60 GA62
4G062 AA04 BB01 DA06 DB01 DB02
DB03 DC01 DD01 DE01 DF01
EA01 EB03 EB04 EC03 EC04
ED01 ED02 ED03 EE01 EE02
EE03 EE04 EF01 EG01 EG02
EG03 FA01 FA10 FB01 FB02
FB03 FC01 FD01 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM04 NN29 NN33 NN40